

# Reference (11)

WPI Acc No: 1995-175375/199523

Block copolymers having high transparency and strength - derived from polyvinyl aromatic hydrocarbon(s) and conjugated diene(s)

Patent Assignee: DENKI KAGAKU KOGYO KK (ELED )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 7097418 | A    | 19950411 | JP 93241673 | A    | 19930928 | 199523 B |
| JP 2968919 | B2   | 19991102 | JP 93241673 | A    | 19930928 | 199951   |

Priority Applications (No Type Date): JP 93241673 A 19930928

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes                     |
|------------|------|-----|----|-------------|----------------------------------|
| JP 7097418 | A    |     | 7  | C08F-297/04 |                                  |
| JP 2968919 | B2   |     | 7  | C08F-297/04 | Previous Publ. patent JP 7097418 |

Abstract (Basic): JP 7097418 A

Block copolymers comprising vinyl aromatic hydrocarbons (VAHC) and conjugated dienes (CDE) contain VAHC polymer blocks A1 and A2 having different sizes at both terminals and polymer blocks B1 formed from CDE and/or CE and VAHC and polymer blocks B2 formed from CDE and VAHC between blocks A1 and A2. The following conditions apply: a. the wt. ratios of VAHC to CDE are 50/50-90/10 and the block copolymers have mol. wt. (Mn) of 40,000-500,000; 2. the block rates of VAHC contained in the block copolymers

(W/WO) mul

tiplie

Derwent Class: A12; A94

International Patent Class (Main): C08F-297/04

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-97418

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 F 297/04

識別記号

M R F

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

|           |                        |          |  |
|-----------|------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-241673            | (71) 出願人 | 000003296<br>電気化学工業株式会社<br>東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号   |
| (22) 出願日  | 平成 5 年 (1993) 9 月 28 日 | (72) 発明者 | 松阪 豊<br>千葉県市原市五井南海岸 6 番地 電気化学<br>工業株式会社千葉工場内<br>戸谷 英樹<br>千葉県市原市五井南海岸 6 番地 電気化学<br>工業株式会社千葉工場内<br>村岡 正章<br>千葉県市原市五井南海岸 6 番地 電気化学<br>工業株式会社千葉工場内 |

(54) 【発明の名称】 透明高強度ブロック共重合体

(57) 【要約】

【目的】 透明性及び耐衝撃性に優れ、かつビニル芳香族炭化水素重合体の補強性に優れたブロック共重合体を提供する。

【構成】 ビニル芳香族炭化水素重合体ブロック及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなる重合体ブロックを有するブロック共重合体で、ブロック率、重合体ブロックの配置及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのランダム共重合した部分の共役ジエン量比率等に特徴を持たせたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体において、その両末端に大ききの異なるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックA<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>を、その中間部分に共役ジエン重合体及び/又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体ブロックB<sub>1</sub>並びに共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体ブロックB<sub>2</sub>を有し

(1) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50~90/10で、ブロック共重合体の数平均分子量が40000~500000であり、

(2) ブロック共重合体に含有されるビニル芳香族炭化水素のブロック率(%)=(W/W<sub>0</sub>)×100が25~90%で、(但し、W=ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素ブロックの重量、W<sub>0</sub>=ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の全重量を示す。)

(3) 更にビニル芳香族炭化水素重合体ブロックA<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>の数平均分子量の間に0.1≤M<sub>N1</sub>/M<sub>N2</sub>≤0.8の関係が成立し、(但し、M<sub>N1</sub>=ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックA<sub>1</sub>の数平均分子量、M<sub>N2</sub>=ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックA<sub>2</sub>の数平均分子量を示す。)

(4) 共役ジエンを含む重合体ブロックB<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>の共役ジエンの重量比の間に、1.2≤M<sub>1</sub>/M<sub>2</sub>≤1.0の関係が成立し、(但し、M<sub>1</sub>=共役ジエンブロックB<sub>1</sub>中の共役ジエン重量/共役ジエンブロックB<sub>1</sub>の重量、M<sub>2</sub>=共役ジエンブロックB<sub>2</sub>中の共役ジエン重量/共役ジエンブロックB<sub>2</sub>の重量、を表す。)

(5) ブロック共重合体の構造が、一般式

(イ) A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>-A<sub>2</sub> 又は、

(ロ) A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X

(但し、Xは多官能カップリング剤の残基、又は多官能有機リチウム化合物の残基を示す。)からなることを特徴とするブロック共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は透明性が高く、かつ耐衝撃性及びビニル芳香族炭化水素重合体の補強性に優れたビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 リビングアニオン重合により、有機溶媒中でアルキルリチウムを開始剤としてビニル芳香族炭化水素と共役ジエンをブロック共重合させると、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比、及びブロック共重合体の構造の違いにより種々の物性を有する熱可塑性樹脂が得られることが知られている。ブロック共重合体は共役ジエンの含有量が多いと熱可塑性エラストマーとしての特性を示し、ビニル芳香族炭化水素の含有量が多くなると熱可塑性プラスチックとしての特性を示す。これ

らのブロック共重合体は共役ジエン重合体の存在量が耐衝撃性に影響し、また、共役ジエン重合体は可視光線の波長以下に分散しているためブロック共重合体は高度の透明性を有している。これらの特性を生かす種々の製造方法が、特公昭38-19286号公報、特公昭48-4106号公報等に公開されている。また、多種のビニル芳香族炭化水素重合体との相溶性に優れるため補強用としても用いられている。その例として、特公昭45-19388号公報、特公昭47-43618号公報、特公昭53-417号公報等が挙げられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記のブロック共重合体及び重合体組成物は、透明性は良好であるものの、共役ジエン重合体の分散が細かいため衝撃に対する吸収力が小さく耐衝撃性は不十分であった。耐衝撃性を向上させる方法として、ブロック共重合体の分子量を大きくする、共役ジエン含有量を増やす等の方法があるが、それぞれ加工性、硬度、透明性等の低下を生じ望ましい結果が得られない。その他の方法として、ブロック共重合体中にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンがランダム共重合した部分を設けることにより耐衝撃性を向上させる方法も提案されているが(特開昭48-48546号公報、特公昭53-416号公報等が挙げられる)、これらのブロック共重合体でも耐衝撃性は向上するものの透明性が低下してしまい、透明性及び耐衝撃性の両者がともに良好なものとは得られていない。以上の状況より、透明性を維持し、耐衝撃性を大幅に向上させたブロック共重合体の開発が望まれていた。

【0004】

【問題を解決するための手段】 こうした現状において、本発明者らは、ブロック共重合体の構造、特に共役ジエン重合部と、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとがランダム共重合した重合部分の配置について、鋭意研究を行った結果、従来の技術により製造されたブロック共重合体と比べ、透明性を維持したまま耐衝撃性及びビニル芳香族炭化水素重合体の補強性を大幅に向上させたブロック共重合体を得られることを見出し、本発明に至った。

【0005】 すなわち、本発明はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体において、その両末端に大ききの異なるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックA<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>(以下、ブロックA<sub>1</sub>及びブロックA<sub>2</sub>と言う。)を、その中間部分に共役ジエン重合体及び/又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体ブロックB<sub>1</sub>並びに共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体ブロックB<sub>2</sub>(以下、ブロックB<sub>1</sub>及びブロックB<sub>2</sub>と言う。)を有し、

(1) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50~90/10で、ブロック共重合体の数平均分子量が40000~500000であり、

(2) ブロック共重合体に含有されるビニル芳香族炭化水素のブロック率 (%) =  $(W/W_0) \times 100$  が 25 ~ 90 % で、(但し、W = ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素ブロックの重量、 $W_0$  = ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の全重量を示す。)

(3) 更にブロック A<sub>1</sub> 及びブロック A<sub>2</sub> の数平均分子量の間に、 $0.1 \leq MN_1 / MN_2 \leq 0.8$  の関係が成立し、(但し、 $MN_1$  = ブロック A<sub>1</sub> の数平均分子量、 $MN_2$  = ブロック A<sub>2</sub> の数平均分子量を示す。)

(4) ブロック B<sub>1</sub> 及びブロック B<sub>2</sub> の共役ジエンの重量比の間に、 $1.2 \leq M_1 / M_2 \leq 1.0$  の関係が成立し、(但し、 $M_1$  = ブロック B<sub>1</sub> 中の共役ジエン重量 / ブロック B<sub>1</sub> の重量、 $M_2$  = ブロック B<sub>2</sub> 中の共役ジエン重量 / ブロック B<sub>2</sub> の重量、を表す。)

(5) ブロック共重合体の構造が、一般式

(イ) A<sub>1</sub> - B<sub>1</sub> - B<sub>2</sub> - A<sub>2</sub> 又は、

(ロ) (A<sub>1</sub> - B<sub>1</sub> - B<sub>2</sub> - A<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - X

(但し、X は多官能カプリング剤の残基、又は多官能有機リチウム化合物の残基を示す。) ことからなることを特徴とするブロック共重合体である。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いられるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、*α*-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等があるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。

【0007】また、共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン (イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン等であるが、特に一般的なものとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。

【0008】ブロック A<sub>1</sub> 及びブロック A<sub>2</sub> は、上記ビニル芳香族炭化水素の 1 種又は 2 種以上を重合することによって得られるが、単一のビニル芳香族炭化水素からなる重合体ブロックでも複数のビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックであってもよい。

【0009】ブロック B<sub>1</sub> 及び B<sub>2</sub> は、上記に記載のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンより、それぞれ 1 種又は 2 種以上を重合することによって得られる。

【0010】本発明のブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比は 50 / 50 ~ 90 / 10 であり、好ましくは 60 / 40 ~ 85 / 15 である。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンが 50 / 50 未満だとブロック共重合体の透明性が低下し、また、90 / 10 を越えるとブロック共重合体の耐衝撃性が低下して好ましくない。

【0011】また、ブロック共重合体の数平均分子量は 40000 ~ 500000、好ましくは 80000 ~ 3

00000 である。40000 以下ではブロック共重合体の熱安定性が低下して好ましくなく、また、50000 以上では加工性が低下し、本発明の特性が得られない。

【0012】本発明のブロック共重合体に含有されるビニル芳香族炭化水素のブロック率は 25 ~ 90 %、好ましくは 50 ~ 85 % である。ブロック率が 25 % 未満だと透明性が著しく低下してしまい、また、90 % を越えると耐衝撃性が低下してしまい好ましくない。なお、ビニル芳香族炭化水素のブロック率は下式で表され、

ブロック率 (%) =  $(W/W_0) \times 100$

(但し、W = ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素ブロックの重量、 $W_0$  = ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の全重量、を示す。) より求められる。

【0013】ここで、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の全重量は重合に供した全ビニル芳香族炭化水素の重量であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量は、ブロック共重合体をオゾン分解して [Y. TANAKA, et al., RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 58, 16

(1985) に記載の方法] 得たビニル芳香族炭化水素重合体成分の GPC 測定 (GPC の検出器として波長を 254 nm に設定した紫外分光検出器を使用) において、各ピークに対応する分子量は予め標準ポリスチレン及びスチレンオリゴマーを用いて作成した検量線から求め、数平均分子量 3000 を超えるものをそのピーク面積より定量して求めた。

【0014】また、本発明のブロック共重合体両末端のブロック A<sub>1</sub> 及びブロック A<sub>2</sub> の数平均分子量の間に下式の関係が成立する必要がある。

$0.1 \leq MN_1 / MN_2 \leq 0.8$

(但し、 $MN_1$  = ブロック A<sub>1</sub> の数平均分子量、 $MN_2$  = ブロック A<sub>2</sub> の数平均分子量を示す。) すなわち、ブロック A<sub>1</sub> の数平均分子量とブロック A<sub>2</sub> の数平均分子量の比は 0.8 以下、0.1 以上、望ましくは 0.7 以下、更に望ましくは 0.6 以下である。0.8 を超えるか或いは 0.1 未満だと十分な耐衝撃性と透明性のバランスが得られない。

【0015】ブロック共重合体に組み込まれているブロック A<sub>1</sub> 及びブロック A<sub>2</sub> の数平均分子量は、ブロック共重合体をオゾン分解して得たビニル芳香族炭化水素重合体成分を GPC で測定し、常法 (例えば「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」(丸善発行) に記載の方法) に従って算出した値を言う。なお、GPC における検量線は、標準ポリスチレンを用いて作成したものを使用する。

【0016】本発明のブロック共重合体中の共役ジエンを含むブロック B<sub>1</sub> 及びブロック B<sub>2</sub> の共役ジエンの重量比の間に次式の関係が成立する必要がある。

$1.2 \leq M_1 / M_2 \leq 1.0$

5

(但し、 $M_1$  = ブロック  $B_1$  中の共役ジエン重量/ブロック  $B_1$  の重量、 $M_2$  = ブロック  $B_2$  中の共役ジエン重量/ブロック  $B_2$  の重量、を表す。) 更に、好ましい範囲は 1.4 以上 5 以下である。また、 $M_1/M_2$  が 1.2 未満あるいは 1.0 を越えるとは十分な耐衝撃性と透明性のバランスが得られない。

【0017】また、共役ジエン重量比の高いブロック  $B_1$  が数平均分子量の小さいブロック  $A_1$  に、共役ジエン重量比の低いブロック  $B_2$  が数平均分子量の大きいブロック  $A_2$  に隣接する配置をとる。すなわち、ブロック共  
10 重合体の構造が、一般式

(イ)  $A_1 - B_1 - B_2 - A_2$  又は、

(ロ)  $(A_1 - B_1 - B_2 - A_2)_n - X$

をとることである。(但し、 $X$ は多官能カップリング剤の残基、又は多官能有機リチウム化合物の残基を示す。)

【0018】各ブロック  $B_1$  及びブロック  $B_2$  中のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの分布は、

①ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンが均一に分布

②ビニル芳香族炭化水素からなる微小ブロックと共役ジ  
20 エンからなる微小ブロックの繰り返し

③ブロック  $A_1$  からブロック  $A_2$  方向に共役ジエン分布が徐々に減少する構造等、どの場合においても本発明の効果は得られるが、特に望ましいのは③のブロック  $A_1$  から  $A_2$  方向に共役ジエン分布が徐々に減少する構造である。

【0019】また、ブロック  $B_1$  全体が共役ジエンブロックであるが、又はブロック  $A_1$  側に隣接するブロック  $B_1$  は、ブロック  $A_1$  に隣接する位置に共役ジエンブ  
30 ック部を有することが望ましい。ブロック  $B_1$  とブロック  $B_2$  はビニル芳香族炭化水素の微小ブロック、共役ジエン重量比の段差により明確に区別されても、あるいは、2つのブロックを通して連続的に共役ジエン分布が変化してもよい。以上、ブロック構造を詳細に説明したが、本発明の範囲はこれらの説明により制約を受けるものではない。

【0020】また、本発明におけるブロック共重合体は、本発明で規定する条件を満足するリニア構造のものを多官能カップリング剤によりカップリングさせて得られるラジアル構造のものであってもよい。なお、本発明において用いられる多官能カップリング剤としては四塩化ケイ素、エポキシ化大豆油、有機カルボン酸エステル  
40 等の2〜4の官能基を持つ化合物が挙げられる。

【0021】以上の説明をまとめると、全体の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との重量比及びビニル芳香族炭化水素のブロック率を前掲のとおり規定したブロック共重合体において、

①共役ジエンを含有する重合体ブロックがブロック共重合体中で偏った位置に分布し、かつ

②そのブロック中の共役ジエンの量がビニル芳香族炭化  
50

6

水素重合体ブロックの小さい側で多く、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの大きい側で少ない分布とした場合、極めて良好な透明性、耐衝撃性、及びビニル芳香族炭化水素重合体の補強性に優れたブロック共重合体の得られることを見出した。これらの要素をそれぞれ適正範囲に調整することにより本発明に示した様な透明性と耐衝撃性がともに優れたブロック共重合体の得られることは従来知られておらず、特筆すべき事項である。

【0022】次に、本発明のブロック共重合体の製造について説明する。本発明のブロック共重合体は、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンのモノマーを重合することにより製造できる。有機溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。

【0023】有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えば、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム  
等が使用できる。

【0024】本発明に用いるカップリング剤は主としてエポキシ化大豆油が挙げられるが、その他に四塩化ケイ素、有機カルボン酸エステル等も用いることができる。

【0025】また、本発明に用いるモノマーのビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンは前掲したものを使用することができ、それぞれ1種又は2種以上より選ばれて重合することができ、

【0026】本発明においてブロック共重合体の分子量は、モノマーの全部加基に対する開始剤の濃度により制御できる。また、ブロック共重合体のブロック率は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合させる際のランダム化剤の濃度により制御しては、

【0027】ランダム化剤としては主としてテトラヒドロフラン (THF) が用いられるが、その他のエーテル類やアミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウム又はナトリウムのアルコキシド等も使用できる。適当なエーテル類としてはTHFの他にジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレンジメチルエーテル、ジエチレンジフェニルエーテル等が挙げられる。アミン類としては第三級アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの他、環状第三級アミン等も使用できる。その他にトリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホ  
50

ルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウム、カリウム又はナトリウムブトキシド等がランダム化剤として用いることができる。

【0028】その他、機械的にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合後に連続フィードするか、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合後に交互に少量ずつ分添することによってもブロック率は制御できる。

【0029】ブロックB<sub>1</sub>とブロックB<sub>2</sub>の造り分けは①各ブロック毎にビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを必要な比率で一括もしくは分添する。

②ブロックB<sub>1</sub>及びブロックB<sub>2</sub>両領域分に相当する共役ジエンを一括添加した後、ブロックB<sub>1</sub>分のビニル芳香族炭化水素を一括もしくは分添することによりブロックB<sub>1</sub>を形成し続けて、その後ブロックB<sub>2</sub>分のビニル芳香族炭化水素と必要な場合ランダム化剤を一括もしくは分添することによりブロックB<sub>2</sub>を形成する。等の方法があるが、どのような製法であっても本発明の構造に該当すれば効果は発現する。

【0030】本発明に示したブロック共重合体を各分野で有効に活用するためには、必要に応じて種々の添加剤を配合することが望ましい。添加剤としては、各種安定剤、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、顔料等が使用できる。

【0031】安定剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、トリスノニルフェニルフォスファイト等の燐系酸化防止剤等が挙げられる。またブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤としては、例えば、脂肪酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪酸アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等が挙げられる。これらの添加剤はブロック共重合体に対して5重量%以下の範囲で使用することが好ましい。

【0032】本発明に示したブロック共重合体の改質用に他の重合体を配合することもできる。例えば、前記のビニル芳香族炭化水素の重合体、本発明で規定する範囲外のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体、前掲したビニル芳香族炭化水素と他のビニルモノマー、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル等との共重合体が挙げられる。

【0033】その他、ゴム変性耐衝撃性スチレン系樹脂(HIPS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS)、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル、ポ

リ塩化ビニル、ポリメタクリル酸エステル等も使用できる。

【0034】また、他の重合体の改質用に、本発明に示したブロック共重合体を用いることもできる。例えば、ビニル芳香族炭化水素重合体、又は前掲したビニル芳香族炭化水素とアクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、無水マレイン酸等の共重合体のような非ゴム変性重合体、例えば、ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体等へ本発明のブロック共重合体を配合することにより当該重合体の耐衝撃性を高めることができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例によって限定を受けるものではない。

【0036】実施例1〜7及び比較例1〜5

シクロヘキサン溶媒中、n-ブチルチウムを開始剤として、スチレン及びブタジエンのモノマーを用いブロック構造がA<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>の一般式で表示されるブロック共重合体を製造した。また、実施例7については重合が完結した後、3官能のエポキシ化大豆油を使用したn-ブチルチウムに対して1/3モル添加してカップリングさせることによりブロック構造が(A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Xで表されるブロック共重合体を製造した。ブロック共重合体の製造においてブロック共重合体に組み込まれているポリスチレンブロックA<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>の数平均分子量の比は、ブロックA<sub>1</sub>部に使用するスチレン量と、ブロックA<sub>2</sub>部に使用するスチレン量の比率を変えることで調整し、また、スチレンのブロック率は、ブロックB<sub>1</sub>及びブロックB<sub>2</sub>部のモノマーとして添加するスチレンとブタジエンの混合モノマーの比率を変えることで調整した。得られたブロック共重合体は押出機でベレット化した後、日精樹脂工業(株)製FS-55(2oz射出成型機)を用い200℃で縦×横×厚さ=100mm×100mm×2mmのプレートを射出成型し、物性試験用に使用した。

【0037】得られた射出成型品の物性を第1表及び第2表に示す。なお、表中の物性の測定は下記の方法によった。

(1) 落離強度：前述のプレートを20℃の雰囲気において、先端のRが10mm/mφの錘を重量及び高さを変えて落下させ、破壊の起こらない最高の高さを求め、重量×高さで表示した。

(2) 靱度：前述のプレートをASTM-D-1003の方法により測定した。

(3) 硬度：前述のプレートをASTM-D-785

(ロックウェル硬度：Rスケール、但し比較例2のみAスケール)の方法により測定した。なお、落離強度と靱度の測定に使用したプレートは、射出成型後23℃×50%×24時間、状態調整を行った。第1表に示すよう

に、本発明で規定する範囲内のブロック共重合体は透明 \* 【0038】  
性及び耐衝撃性に優れた成型品であった。 \* 【表1】

|   | 実 施 例   |        |            |          |          |            |            |
|---|---|--------|------------|----------|----------|------------|------------|
|   | 1   | 2      | 3          | 4        | 5        | 6          | 7          |
| ブロック共重合体の構成   | A <sub>1</sub> - B <sub>1</sub> - B <sub>2</sub> - A <sub>2</sub> |        |            |          |          |            |            |
| 成分  |   |        |            |          |          |            |            |
| ブタジエン含量 (wt%)   | 26  | 15     | 45         | 26       | 26       | 26         | 26         |
| ポリスチレンブロック率 (%)   | 70  | 70     | 70         | 80       | 70       | 70         | 70         |
| ポリスチレンブロックの平均分子量の比 (MN <sub>1</sub> /MN <sub>2</sub> )  | 0.4   | 0.4    | 0.4        | 0.4      | 0.6      | 0.4        | 0.4        |
| スチレン及びブタジエン単位のブタジエン量比 (M <sub>1</sub> /M <sub>2</sub> ) | 2.0   | 2.0    | 2.0        | 2.0      | 2.0      | 1.4        | 2.0        |
| 数 均 分 子 量   | 153100  | 149800 | 151300     | 150100   | 148900   | 152400     | 150200     |
| 物 性   |   |        |            |          |          |            |            |
| 溶 融 強 度 (g×cm)  | 100×20 <  | 500×60 | 1000×200 < | 1000×100 | 1000×140 | 1000×200 < | 1000×200 < |
| 硬度 (%)  | 11.8  | 4.0    | 15.0       | 6.5      | 7.2      | 13.5       | 11.2       |
| 硬度 (N)  | 54  | 75     | 40         | 53       | 60       | 50         | 56         |

|        |  | 比較例                     |           |        |        |           |
|--------|--|-------------------------|-----------|--------|--------|-----------|
|        |  | 1                       | 2         | 3      | 4      | 5         |
| 構造上の特性 | ブロック共重合体の構造                            | $A_1 - B_1 - B_2 - A_2$ |           |        |        |           |
|        | ブタジエン含有量 (wt%)                         | 5                       | 60        | 26     | 26     | 26        |
|        | ポリスチレンブロック率 (%)                        | 90                      | 70        | 95     | 70     | 70        |
|        | ポリスチレンブロックの数平均分子重量比 ( $MN_1 / MN_2$ )  | 0.4                     | 0.4       | 0.4    | 0.9    | 0.4       |
|        | スチレン及びブタジエン領域のブタジエン重量比 ( $M_1 / M_2$ ) | 2.0                     | 2.0       | 2.0    | 2.0    | 1.0       |
|        | 数平均分子重量                                | 153400                  | 151000    | 150200 | 148600 | 151500    |
|        | 落離強度 (g×cm)                            | 50×40                   | 1000×200< | 500×10 | 500×15 | 1000×200< |
| 物性     | 濃度 (%)                                 | 2.5                     | 25        | 1.5    | 2.0    | 20.0      |
|        | 硬度 (R) (比較例2のみ(A))                     | 115                     | 83        | 82     | 75     | 43        |

【0040】

【発明の効果】本発明のブロック共重合体は耐衝撃性及び透明性ともに優れるので、該共重合体から透明性に優れ、耐衝撃性の高い成型品を得ることができる。また、他のビニル芳香族炭化水素重合体との相溶性にも優れるため、補強用として他のビニル芳香族炭化水素重合体に配合し、各種成型品を得ることもできる。更に、ブロック共重合体単独及び重合体組成物は射出成型、射出中空

成型によって成型品が得られるだけでなく、押出成型、インフレーション成型等によりフィルム/シートに成型され、そのまま、もしくは真空圧空成型等の2次加工により種々の用途に使用できる。特に、透明性及び耐衝撃性の高度なバランスの要求される透明シート用途への使用、低温収縮タイプのシュリンクフィルムへの膜強度付与成分としての使用が有効である。